

Die Clusterstruktur des 1:1-Elektrolyten (3a) ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ($\delta = 110.1$ und 73.5 ; Intensitätsverhältnis 3:1, gesättigte Lösung in CH_2Cl_2 , bezogen auf 85proz. H_3PO_4), dem Feld-desorptions(FD)-Massenspektrum ($[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{PS}_2)_3]^+$ m/z 977, bez. auf ^{98}Mo) und der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1). Ähnliche Eigenschaften und eine bessere Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln zeigt (3b). Umsetzung von (3a) mit Triphenylphosphan gibt den schwefelärmeren Chelatkomplex $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Et}_2\text{PS}_2)_4$, ein Nichtelektrolyt, der tiefschwarze, glänzende Kristalle bildet.

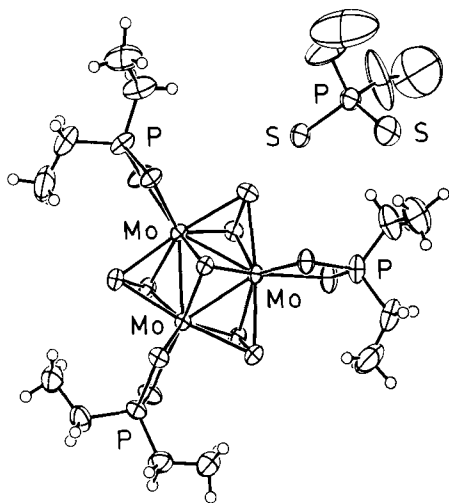
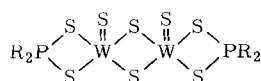


Abb. 1. Kristallstruktur des Mo_3S_7 -Clusters (3a) [6]. Die Orientierung und Zuordnung von Kation und Anion sind willkürlich. Eine Fehlordnung im Anion ist nicht auszuschließen. (3a) kristallisiert rhombisch in zwei Modifikationen mit den Gitterkonstanten $a = 2065.1(3)$, $b = 1015.2(2)$ und $c = 1901.9(2)$ bzw. $a = 2012.8(2)$, $b = 1565.5(2)$ und $c = 1260.8(1)$ pm. Die zugehörigen Raumgruppen sind $\text{Pca}2_1$ und Pnma mit jeweils $Z = 4$. Die Strukturbestimmungen mit 2886 bzw. 3414 signifikant gemessenen Diffraktometerintensitäten (ω -Scan, $\text{MoK}\alpha$, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$) führen zu R -Werten von 0.058 bzw. 0.045. Im letzten Fall haben Anion und Kation eine kristallographische Spiegelebene. Die Mo-Atome bilden in beiden Strukturen ein gleichseitiges Dreieck mit einem gemittelten Abstand von 273.7 pm. Jede dieser Bindungen ist auf der einen Seite des Dreiecks mit einer senkrecht angeordneten S_7 -Hantel überbrückt, ein einzelnes S-Atom koordiniert das Mo-Dreieck von der anderen Seite trigonal-pyramidal. Dieser Mo_3S_7 -Cluster wurde erstmals beim $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_4$ [4a] beschrieben. An jedem der drei Mo-Atome ist noch ein Diäthylphosphinato-Ligand über beide S-Atome gebunden. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich in der Konformation der organischen Reste und in der Anordnung von Anionen und Kationen.

Molybdän-Schwefel-Cluster sind wegen ihrer Bedeutung als Modellsubstanzen in der Bioanorganischen Chemie von aktuellem Interesse^[3]. Mit der hier beschriebenen Methode sind erstmalig und sehr bequem durch Organogruppen modifizierte Mo_3S_7 -Cluster^[4] zugänglich geworden. Hierdurch wird nicht nur eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erreicht, sondern auch die Funktionalisierung dieser Verbindungen über die Substituenten R ermöglicht.

Reaktion von $\text{W}(\text{CO})_6$ mit (2) gibt die Wolframkomplexe (4a, b).



(4a), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, bordeauxrot, $\text{Fp} = 238^\circ\text{C}$ (Zers.)
(4b), $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$, zinnberrot, $\text{Fp} = 248^\circ\text{C}$ (Zers.)

Für diese Nichtelektrolyte postulieren wir eine zweikerige Struktur. (4a): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 135.6$ (gesättigte Lösung in 1,2-Dichlorethan); Elektronenstoß-induziertes (EI) MS: m/z 802 (M^+ , bez. auf ^{184}W); IR (Nujol): $\nu_{\text{W-S}} = 528 \text{ cm}^{-1}$ ^[5]. (4b): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta_{\text{P}} = 130.3$ (gesättigte Lösung in 1,2-Dichlorethan); EIMS: m/z 858 (M^+ , bez. auf ^{184}W); IR (Nujol): $\nu_{\text{W-S}} = 530 \text{ cm}^{-1}$. Auch hier fungiert (2) demnach wiederum als Oxidationsmittel unter Chelatbildung und Schwefelübertragung.

Arbeitsvorschrift

(3a): 2.6 g (10 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden unter Argon mit 9.2 g (30 mmol) Disulfan (2a) in 50 mL Toluol unter Rückfluß erwärmt. Die zunächst klare farblose Lösung färbt sich hierbei unter CO-Entwicklung dunkelbraun. Nach ca. 1 h bildet sich allmählich ein orangegelber Niederschlag, der nach 4 h abfiltriert und mit warmem Toluol sowie Ether gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird (3a) aus siedendem CH_2Cl_2 durch langsamen Zusatz von CH_3OH gefällt. Ausb. 65%, löslich in CHCl_3 und CH_2Cl_2 , luftbeständig.

(4a): 8.8 g (25 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ und 19.2 g (63 mmol) Disulfan (2a) werden in 100 mL 1,2,4-Trimethylbenzol 2 h unter Rückfluß erwärmt. Auf Zusatz von 400 mL Ligroin ($100\text{--}120^\circ\text{C}$) zur rotbraunen Lösung fällt ein roter Niederschlag aus, der mehrfach mit heißem Methanol gewaschen wird. Ausb. 82%; die bordeauxroten Kristalle (1,2-Dichlorethan) sind in Aceton, Chloroform oder Benzol mäßig löslich.

Eingegangen am 18. Februar 1981 [Z. 904]

- [1] W. Kuchen, H. Mayatepek, Chem. Ber. 101, 3454 (1968).
- [2] a) W. Kuchen, J. Metten, A. Judat, Chem. Ber. 97, 2306 (1964); b) W. Kuchen, A. Judat, ibid. 100, 991 (1967); c) W. Kuchen, A. Judat, J. Metten, ibid. 98, 3981 (1965).
- [3] A. Müller, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 452 (1980); A. Müller, E. Diekmann, R. Jostes, H. Bögge, Angew. Chem. 93, 957 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 11 (1981).
- [4] a) J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, Rev. Chim. Miner. 11, 607 (1974); b) A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, Angew. Chem. 92, 921 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 875 (1980).
- [5] K. H. Schmidt, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [6] C. K. Johnson (1976); Programm ORTEP II, ORNL-5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.

$t\text{Bu}_4\text{P}_6$, ein neues bicyclisches Organophosphan^[**]

Von Marianne Baudler, Yusuf Aktalay,
Karl-Friedrich Tebbe und Thomas Heinlein^[*]

Professor Herbert Grönewald zum 60. Geburtstag gewidmet

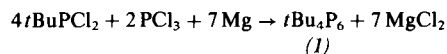
Organo(dichlor)phosphane reagieren mit Metallen unter Bildung monocyclischer Organophosphane (RP_n) unterschiedlicher Ringgröße^[1a,b]. Bei Anwesenheit von PCl_3 entstehen polycyclische Organophosphane P_mR_n ($n < m$)^[2a,b]. Wir berichten über Synthese und Eigenschaften von Tetra-*tert*-butylhexaphosphan (1), eines Bicyclus unerwarteter Struktur.

(1) bildet sich bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)phosphan und PCl_3 mit Magnesium

[*] Prof. Dr. M. Baudler, Dipl.-Chem. Y. Aktalay, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dipl.-Chem. T. Heinlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[**] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 107. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 106. Mitteilung: M. Baudler, F. Saykowski, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

bei weitgehend variablem Mischungsverhältnis der beiden Phosphorhalogenide.



Daneben entstehen vor allem $t\text{Bu}_6\text{P}_8^{[2b]}$, $(t\text{BuP})_4^{[3a]}$ und $(t\text{BuP})_3^{[3b]}$ sowie kleine Anteile der polycyclischen Phosphane $t\text{Bu}_3\text{P}_9^{[3c]}$, $t\text{Bu}_5\text{P}_9$, $t\text{Bu}_5\text{P}_7$, $t\text{Bu}_4\text{P}_8$ und $t\text{Bu}_6\text{P}_{10}$. Die Produktverteilung ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig: Die beste Primärausbeute an (1) wird bei verhältnismäßig rascher Umsetzung und einem Molverhältnis $t\text{BuPCl}_2:\text{PCl}_3=3:2$ (nicht 2:1!) in siedendem Tetrahydrofuran (THF) erhalten. Durch säulenchromatographische Trennung kann (1) analysenrein isoliert werden.

Das Hexaphosphan (1) bildet farblose, plättchenförmige Kristalle ($F_p=121^\circ\text{C}$, geschlossenes Rohr), die unter Inertgas bei Raumtemperatur beständig und im Hochvakuum sublimierbar sind. Sie lösen sich sehr gut in Kohlenwasserstoffen und THF, mäßig dagegen in Methanol. (1) ist in festem Zustand bei Raumtemperatur gegen Luftsauerstoff einige Zeit beständig, wird aber in Lösungsmitteln rasch oxidativ angegriffen. Im Massenspektrum (Feldionisation, 100°C) tritt neben M^+ (m/z 414; rel. Int. 100) als einziges Bruchstück $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ (357; 2) auf. Die Molekülschwingungsspektren zeigen Banden im Bereich der P—P-Valenz- und Deformationsschwingungen^[4].

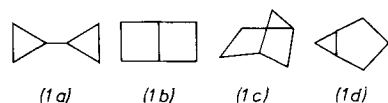


Tabelle 1. ^{31}P -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von (1d) [a].

$\delta(^{31}\text{P})$	A = A' = - 48.4	J_{PP} [Hz]	AA' = - 212.9
	B = B' = - 115.6		AB = A'B' = - 324.3
	C = - 143.6		BC = B'C = - 328.4
	D = - 136.9		AD = A'D = - 175.2
			AB' = A'B = 18.3
			AC = A'C = - 16.3
			BB' = - 23.2
			BD = B'D = 118.1
			CD = - 1.7
$\delta(^1\text{H})$ [b]	$\text{P}_\text{B}\text{CMe}_3 = 1.42$		
	$\text{P}_\text{C}\text{CMe}_3 = 1.33$		
	$\text{P}_\text{D}\text{CMe}_3 = 0.94$		
$\delta(^{13}\text{C})$ [b]	$\text{P}_\text{B}\text{C} = 32.89$	$\text{P}_\text{B}\text{CC} = 31.97$	
	$\text{P}_\text{C}\text{C} = 30.23$	$\text{P}_\text{C}\text{CC} = 33.58$	
	$\text{P}_\text{D}\text{C} = 29.17$	$\text{P}_\text{D}\text{CC} = 29.83$	

[a] 30proz. Lösung in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ bei 303 K (^{31}P) und 306 K (^1H , ^{13}C). [b] Die Zuordnung erfolgte aufgrund der relativen Intensitäten und der charakteristischen Hochfeldlage der Signale für den Substituenten am Dreiring; die Ergebnisse wurden durch ^{31}P -Teilentkopplung bestätigt.

Aus den NMR-Daten (Tabelle 1) ergibt sich zweifelsfrei, daß von den vier möglichen Strukturen für das Phosphorgerüst, (1a)–(1d)^[5], die Anordnung (1d) vorliegt; (1) ist also ein 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butylbicyclo[3.1.0]hexaphosphan.

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum^[6] (vier komplexe Multipletts im Verhältnis 1:2:2:1 bei $\delta \approx +145$, $+115$, -45 und -135) gibt sich der Dreiring an der Hochfeldlage der Signalgruppe für P_D und der Fünfring an den beiden eng benachbarten Signalgruppen für P_B und P_C bei tiefem Feld

zu erkennen. Die Konfiguration folgt aus der chemischen Äquivalenz von P_A und $\text{P}_\text{A'}$ sowie P_B und $\text{P}_\text{B'}$; außerdem weist die große Kopplungskonstante $^2J_{\text{P}_\text{B}\text{P}_\text{D}}$ ^[6] darauf hin, daß die freien Elektronenpaare von P_B und P_D einander zugewandt sind. Demnach ist der Dreiring zum Fünfring hin stark aufgerichtet und die Anordnung der Substituenten *all-trans*. Weitere Konfigurationsisomere treten im Unterschied zu anderen polycyclischen Organophosphanen^[2a,7] nicht auf. Die Röntgen-Strukturanalyse^[8] (Abb. 1)

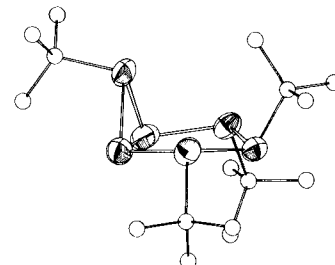


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) im Kristall; Werte und Mittelwerte wichtiger Bindungslängen [pm], Bindungswinkel und Torsionswinkel $^\circ$: $d(\text{P—P})=219.2, 220.2, 220.8, 219.5$ (Fünfring); 219.5 (Nullbrücke); $217.8, 219.2$ (Dreiring); $\sigma(\text{P—P})=0.4$; $\phi(\text{P—P—P})=108.4, 106.7, 107.4, 106.8, 107.7$ (Fünfring); $99.6, 97.9$ (Dreiring/Fünfring); $60.2, 60.3, 59.5$ (Dreiring); $\sigma(\text{P—P—P})=0.2$; $\tau(\text{P—P—P—P})=-1.8, 11.7, -17.3, 16.2, -8.9$ (Fünfring); $88.9, -90.7$ (Fünfring/Dreiring über die Nullbrücke); $\sigma(\text{P—P—P—P})=0.2$; $d(\text{P—C})=189.5(6)$; $d(\text{C—C})=153.2(10)$; $\phi(\text{P—P—C})=102.1(18)$; $\phi(\text{P—C—C})=105.9(9)$ (jeweils zweimal), 115.5 (12) (jeweils einmal); $\phi(\text{C—C—C})=109.8(12)$.

bestätigt das Vorliegen von (1d) mit sesselartiger Struktur des Phosphorgerüsts. Aufgrund von Substituenteneinflüssen hat der Fünfring im Kristall eine ungewöhnlich flache, kaum verdrehte Briefumschlag-Konformation; die endocyclischen Bindungswinkel sind vergleichsweise groß. Der geringfügig verzerrte Dreiring steht nahezu senkrecht auf dem Fünfring.

Das Ringsystem (1d) geht formal aus dem besonders beständigen P_7 -Käfig (2)^[7,9] hervor, wenn eine der drei einatomigen Brücken entfernt wird.



Daß $t\text{Bu}_4\text{P}_6$ nicht das Gerüst (1b) oder (1c) mit einem Vierring hat, ist nach Modellbetrachtungen auf starke transannulare Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylgruppen zurückzuführen. Durch kleinere Substituenten könnte (1d) gegenüber (1b) und (1c) destabilisiert werden.

Arbeitsvorschrift

Zu 10.0 g (0.41 mol) Magnesiumspänen, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzt sind, in 400 cm³ siedendem THF wird unter starkem Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 31.8 g (0.20 mol) $t\text{BuPCl}_2$ und 18.3 g (0.13 mol) PCl_3 in 60 cm³ THF getropft. Das gelbe Gemisch wird 30 min in der Siedehitze gerührt, wobei es sich dunkelrotbraun färbt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Man nimmt den Rückstand in 500 cm³ *n*-Pentan auf, saugt vom Unlöslichen ab, wäscht viermal mit je 20 cm³ Pentan nach und zieht von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel erneut ab. Der gelbe, viskose Rückstand wird in möglichst wenig Pentan gelöst

und an Al_2O_3 mit Pentan unter $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Kontrolle chromatographiert (Säulenlänge: 50 cm; innerer Durchmesser: 5.8 cm; Füllmaterial: Al_2O_3 neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, im Vakuum ausgeheizt und mit Argon begast; Lösungsmittelmenge: 4500 cm^3 ; Dauer: 10–12 h). Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an (1), entfernt das Pentan und nimmt den weißen Rückstand in 50 cm^3 siedendem Methanol (über Mg getrocknet) auf. Nach raschem Absaugen der unlöslichen Anteile in der Wärme und langsamem Abkühlen des Filtrats auf Raumtemperatur scheidet sich (1) in großen, durchsichtigen Kristallen ab; Ausbeute 3.3 g (16%). Falls erforderlich (^{31}P -NMR-spektroskopische Reinheitsprüfung), wird erneut umkristallisiert.

Eingegangen am 10. Juli 1981 [Z 906]

- [1] a) L. Maier in G. M. Kosolapoff, L. Maier: Organic Phosphorus Compounds, Bd. 1, Wiley-Interscience, London 1972, S. 340; b) M. Baudler, Pure Appl. Chem. 52, 755 (1980).
 [2] a) M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 20 (1981); b) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, Angew. Chem. 93, 415 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 406 (1981).
 [3] a) K. Issleib, M. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1320 (1966); b) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, Z. Naturforsch. B31, 1305 (1976); M. Baudler, C. Gruner, ibid. B31, 1311 (1976); c) W. Hölderich, G. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 127 (1979).
 [4] IR (<500 cm^{-1} , K1-Preßling): 494 (vw), 458 (vw), 438 (w), 393 (m), 374 (w), 361 (m), 355 (w, sh), 316 (vw) cm^{-1} ; Raman (<500 cm^{-1} , Krypton): 495 (w), 460 (vw), 438 (w), 402 (m), 377 (m), 310 (w), 288 (w), 247 (m), 220 (w), 191 (s), 162 (s), 141 (s), 112 (s) cm^{-1} .
 [5] Isomere mit exocyclischen $\text{tBu}_n + \text{P}_n$ -Gruppen sind vom Syntheseweg her unwahrscheinlich.
 [6] Siehe hierzu die Analyse des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Me_3P_2 : M. Baudler, E. Därr, J. Hahn, Z. Naturforsch., im Druck.
 [7] M. Baudler, W. Faber, J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 469, 15 (1980).
 [8] Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ (Nr. 14); $a = 912.0(3)$, $b = 1383.8(2)$, $c = 1951.4(5)$ pm, $\beta = 90.93(2)^\circ$; $V = 2462.4 \cdot 10^6$ pm 3 , $Z = 4$, $\rho_{\text{calc.}} = 1.117$ g \cdot cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 4.26$ cm $^{-1}$, CAD4-Diffraktometer (ENRAF-Nonius), $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $2\theta \leq 32.5^\circ$; 1375 Reflexe (hkl), davon 860 mit $|F_0| \geq 4 \cdot \sigma(F_0)$. Lösung (direkte Methoden) mit dem Programm SHELX76; Verfeinerung (P und C anisotrop, H in starren Methylgruppen mit $d(\text{C}-\text{H}) = 108$ pm), $R = 0.033$, $R_w = 0.037$; T. Heinlein, K.-F. Tebbe, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [9] a) G. Fritz, W. Hölderich, Naturwissenschaften 62, 573 (1975); b) H. G. von Schnering, Angew. Chem. 93, 44 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 33 (1981), zit. Lit.; c) M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, Z. Naturforsch. B35, 517 (1980).

Enantioselektive Synthese von (R)- α -Vinylaminosäuren^[**]

Von Ulrich Schöllkopf und Ulrich Groth^[*]

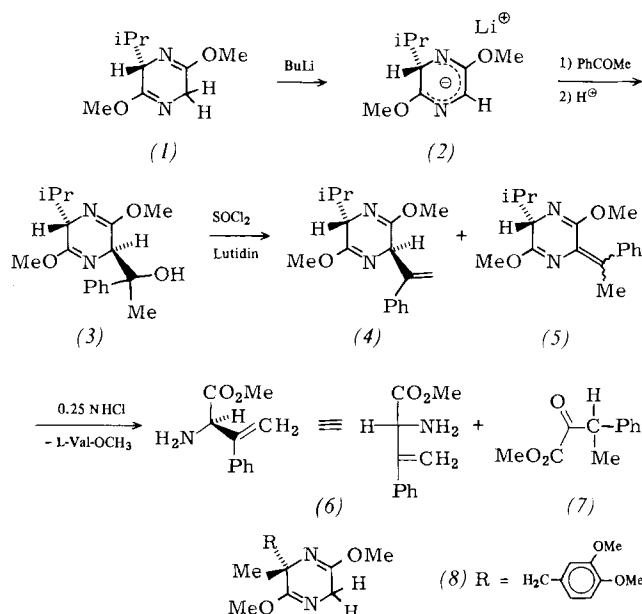
Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet

α -Vinylaminosäuren vom Typ (6) gewinnen zunehmend an Bedeutung als potentielle Enzymhemmer^[1]. Während sie in racemischer Form nach mehreren Methoden hergestellt werden können^[2], fehlen enantioselektive Synthesen, die diese Verbindungen in optisch möglichst reiner Form und mit definierter Konfiguration zugänglich machen.

Wir beschreiben die enantioselektive Synthese von nahezu optisch reinem (R)-2-Amino-3-phenyl-3-buten säuremethylester (6) (β -Methylen-phenylalanin-methylester), der früher in racemischer Form hergestellt worden ist^[3]. Es zeigt sich, daß sich unsere Bislactimether-Methode^[4] auch

zur asymmetrischen Synthese von α -Vinylaminosäuren eignet. Der Bislactimether (1)^[5] von cyclo(L-Val-Gly) wird mit Butyllithium in sein Lithium-Derivat (2) umgewandelt, das mit Acetophenon (ca. 90% Ausb.) mit äußerst hoher Diastereoselektivität das Addukt (3) liefert. Die Carbonylverbindung tritt *trans* zur Isopropylgruppe an C-6 ein, d. h. an C-3 wird die (R)-Konfiguration induziert (bei Verwendung von D-Valin würde die (S)-Konfiguration resultieren). Die Konfiguration wurde anhand des ^1H -NMR-Spektrums zugeordnet. Da das Addukt (3) die „Aryl-innen“-Konformation^[6] hat, gerät das Wasserstoffatom 6-H in den abschirmenden Anisotropiebereich des Phenylrings, und sein NMR-Signal erfährt eine kräftige Hochfeldverschiebung.

Mit Thionylchlorid/2,6-Lutidin ergibt (3) ein Gemisch (80:20) der beiden Olefine (4) und (5), aus dem durch Hydrolyse mit Salzsäure neben L-Val-OCH $_3$ der (R)- α -Vinylaminosäureester (6) und der α -Ketoester (7) entstehen. (7) läßt sich aus der sauren wäßrigen Lösung extrahieren. Der Aminosäureester (6), der von L-Val-OCH $_3$ destillativ abgetrennt werden kann, ist zu >95% optisch rein^[7].



Auch der Bislactimether (8)^[4] von [(S)-O,O'-Dimethyl- α -methyl-dopa]-Gly] eignet sich als Ausgangsverbindung für die enantioselektive Synthese von α -Vinylaminosäuren. Die Lithiumverbindung von (8) liefert nach Umsetzung mit Aceton, gefolgt von Wasserabspaltung und Hydrolyse, den (R)-2-Amino-3-methyl-2-buten säuremethylester (Typ (6), Me statt Ph)^[8] mit *e.e.* \approx 88% (^1H -NMR-spektroskopisch mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ am OCH $_3$ -Signal ermittelt).

Arbeitsvorschrift

(3): Zur Lösung von 0.74 g (4 mmol) (1)^[5] in 8 mL Dimethoxyethan wurden (N_2 , Injektionsspritze) bei -70°C 4.2 mmol *n*-Butyllithium (2.7 mL einer 1.55 N Lösung in Hexan) getropft. Es wurde ca. 10 min bei -70°C gerührt und dann die Lösung von 0.50 g (4.2 mmol) Acetophenon in 5 mL Dimethoxyethan zugefügt. Nach ca. 4 h wurde mit einer Lösung von 0.25 g (4.2 mmol) Eisessig in 2 mL Dimethoxyethan neutralisiert. Man ließ auf Raumtemperatur kommen, zog das Lösungsmittel unter vermindertem Druck ab, nahm den Rückstand in ca. 10–15 mL Ether auf, schüttelte mit etwa 20 mL Wasser aus und extrahierte die wäßrige Phase noch zweimal mit je 10 mL Ether. Die vereinigten Etherlösungen wurden über MgSO_4 getrocknet, der

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dipl.-Chem. U. Groth
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Asymmetrische Synthesen über heterocyclische Zwischenstufen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: [4].